

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2001 (15.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/18081 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 292/00,
2/44

(DE). WIESE, Harm [DE/DE]; Langgewart 1, 69121
Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08510

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. August 2000 (31.08.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, JP,
US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 42 777.1 8. September 1999 (08.09.1999) DE
199 61 964.6 22. Dezember 1999 (22.12.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): XUE, Zhijian
[DE/DE]; Schulstrasse 9-17, 67059 Ludwigshafen

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AQUEOUS DISPERSION OF PARTICLES MADE UP OF POLYMERISATE AND
FINE INORGANIC SOLID MATERIAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER WÄSSRIGEN DISPERSION VON AUS POLYMERISAT UND
FEINTEILIGEM ANORGANISCHEN FESTSTOFF AUFGEBAUTEN PARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an aqueous dispersion of composite particles made up of poly-
merisate and fine inorganic solid material. According to said method, at least one ethylenically unsaturated monomer is dispersed
in an aqueous medium and polymerised using at least one radical polymerisation initiator, in the presence of at least one dispersed,
fine inorganic solid material and at least one dispersing agent, according to the radical aqueous emulsion polymerisation method.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorgani-
schen Feststoff aufgebauten Kompositpartikeln, bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium
dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten,
feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsi-
onspolymerisation polymerisiert wird.

WO 01/18081 A1

Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebauten Partikeln.

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebauten Partikeln (Kompositpartikel), bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird.

Ferner betrifft die Erfindung wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln und deren Verwendung sowie Kompositpartikelpulver.

20

Wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln sind allgemein bekannt. Es handelt sich um fluide Systeme, die als disperse Phase in wässrigem Dispergiermedium aus mehreren ineinander verschlungenen Polymerisatketten bestehenden Polymerisatknäuel, der sogenannten Polymermatrix, und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebaute Partikel in disperser Verteilung befindlich enthalten. Der Durchmesser der Kompositpartikel liegt häufig im Bereich von 50 nm bis 5000 nm.

Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels und wässrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wässrigen Dispergiermediums, weisen wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln das Potential zur Ausbildung von modifizierten, feinteiligen anorganischen Feststoff enthaltenden Polymerisatfilmen auf, weshalb sie insbesondere als modifizierte Bindemittel, z.B. für Anstrichfarben oder für Massen zum Beschichten von Leder, Papier oder Kunststofffolien von Interesse sind. Die aus wässrigen Dispersionen von Kompositpartikeln prinzipiell zugänglichen Kompositpartikelpulver sind darüber hinaus auch als Additive für Kunststoffe, Komponenten für Tonerformulierungen oder Zusatzstoffe in elektrophotographischen Anwendungen von Interesse.

Bei der Herstellung wässriger Dispersionen von Kompositpartikeln ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

2

Ein Verfahren zur Herstellung von mit Polymeren umhüllten anorganischen Partikeln mittels wässriger Emulsionspolymerisation wird in der US-A 3,544,500 offenbart. Bei diesem Verfahren werden die anorganischen Partikel vor der eigentlichen wässrigen Emulsionspolymerisation mit wasserunlöslichen Polymeren beschichtet. Die Dispergierung der so in einem aufwendigen Prozeß behandelten anorganischen Partikel in wässrigem Medium erfolgt mittels spezieller Stabilisatoren.

- 10 Die EP-A 104 498 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von polymerumhüllten Feststoffen. Kennzeichnend für das Verfahren ist, daß feinteilige Feststoffe, welche eine minimale Oberflächenladung aufweisen, mittels eines nichtionischen Schutzkolloids in wässrigem Polymerisationsmedium dispergiert und die
- 15 zugesetzten ethylenisch ungesättigten Monomere mittels nichtionischer Polymerisationsinitiatoren polymerisiert werden.

Die US-A 4,421,660 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen, deren dispers vorliegenden Partikel anorganische Teilchen, welche vollständig von einer Polymerschale umgeben sind, aufweisen. Die Herstellung der wässrigen Dispersionen erfolgt durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation hydrophober, ethylenisch ungesättigter Monomere in Anwesenheit dispers verteilter anorganischer Teilchen.

- 25 Ein Verfahren zur Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von ladungsfreien anorganischen Feststoffpartikeln, welche mit nichtionischen Dispergiermitteln im wässrigen Reaktionsmedium stabilisiert sind, wird in der
- 30 US-A 4,608,401 offenbart.

Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol in Anwesenheit von modifizierten Siliziumdioxidteilchen wird von Furusawa et al. im Journal of Colloid and Interface

35 Science 1986, 109, Seiten 69 bis 76 beschrieben. Die Modifikation der kugelförmigen Siliziumdioxidteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 190 nm erfolgt mittels Hydroxypropylcellulose.

- 40 Hergeth et al. (siehe Polymer, 1989, 30, Seiten 254 bis 258) beschreiben die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von Methylmethacrylat bzw. Vinylacetat in Anwesenheit von aggregiertem feinteiligem Quarzpulver. Die Teilchengrößen des eingesetzten aggregierten Quarzpulvers liegen zwischen 1 µm und
- 45 35 µm.

Die GB-A 2 227 739 betrifft ein spezielles Emulsionspolymerisationsverfahren, bei dem ethylenisch ungesättigte Monomere in Anwesenheit dispergierter anorganischer Pulver, welche kationische Ladungen aufweisen, unter Anwendung von Ultraschallwellen polymerisiert werden. Die kationische Ladungen der dispergierten Feststoffteilchen werden durch Behandlung der Teilchen mit kationischen Agenzien erzeugt, wobei Aluminiumsalze bevorzugt sind. Die Schrift enthält jedoch keine Angaben bezüglich Teilchengrößen und Stabilität der wässrigen Feststoffdispersionen.

10 In der EP-A 505 230 wird die radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von oberflächenmodifizierten Siliziumdioxidpartikeln offenbart. Deren Funktionalisierung erfolgt mittels spezieller silanolgruppenhaltiger Acrylsäureester.

Die US-A 4,981,882 betrifft die Herstellung von Kompositpartikeln mittels eines speziellen Emulsionspolymerisationsverfahren. Verfahrenswesentlich sind feinteilige anorganische Teilchen, welche 20 mittels basischer Dispergiermittel im wässrigen Medium dispergiert sind, das Behandeln dieser anorganischen Partikel mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und das Zugabe wenigstens einer amphiphilen Komponente zur Stabilisierung der Feststoffdispersion während der Emulsionspolymerisation. Die feinteiligen anorganischen Partikel weisen bevorzugt eine Teilchengröße zwischen 25 100 und 700 nm auf.

Haga et al. (siehe Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1991, 189, Seiten 23 bis 34) beschreiben den Einfluß von Art und 30 Konzentration der Monomeren, Art und Konzentration des Polymerisationsinitiators sowie den Einfluß des pH-Wertes auf die Polymerenbildung an in wässrigem Medium dispergierten Titandioxidteilchen. Hohe Ausbeuten bei der Verkapselung der Titandioxidteilchen werden erhalten, wenn die Polymerketten und die 35 Titandioxidteilchen entgegengesetzte Ladungen aufweisen (vgl. o.g. Publikation, Kapitel 3.1 Polymerization behavior on encapsulation und Kapitel 4 Conclusion). Die Publikation enthält jedoch keine Angaben bezüglich der Teilchengröße und der Stabilität der Titandioxiddispersionen.

40 Long et al. beschreiben in Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, Seiten 10 bis 15 die dispergiermittelfreie Polymerisation von Methylmethacrylat in Anwesenheit von feinteiligen Siliziumdioxid- bzw. Aluminiumpartikeln. Gute Ausbeuten bei der Verkapselung der 45 anorganischen Partikel werden erhalten, wenn die Endgruppen der

Polymerketten und die anorganischen Teilchen entgegengesetzte Ladungen aufweisen.

Die EP-A 572 128 betrifft ein Herstellungsverfahren von Kompositpartikeln, bei dem die anorganischen Teilchen in wässrigem Medium bei einem bestimmten pH-Wert mit einer organischen Polysäure oder deren Salz behandelt werden und die daran anschließend durchgeführte radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren bei einem pH-Wert < 9 erfolgt.

Bourgeat-Lami et al. (siehe Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, Seiten 105 bis 122) beschreiben die durch radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation von Ethylacrylat in Gegenwart funktionalisierter und nicht funktionalisierter Siliziumdioxidteilchen zugänglichen Reaktionsprodukte. In den Polymerisationsexperimenten wurden generell anionisch geladene Siliziumdioxidteilchen, das nichtionische Nonylphenoethoxylat NP30 und das anionische Natriumdodecylsulfat (SDS) als Emulgatoren und Kaliumperoxodisulfat als radikalischer Polymerisationsinitiator verwendet. Die Autoren beschreiben die angefallenen Reaktionsprodukte als Aggregate, die mehr als ein Siliziumdioxidteilchen enthalten oder als Polymercluster, die sich auf der Siliziumdioxidoberfläche bilden.

Paulke et al. (siehe Synthesis Studies of Paramagnetic Polystyrene Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, Seiten 69 bis 76, Plenum Press, New York, 1997) beschreiben drei prinzipielle Syntheserouten zur Herstellung von wässrigen eisenoxidhaltigen Polymerisattdispersionen. Aufgrund unzureichender Stabilität der wässrigen Feststoffdispersion ist für alle Syntheserouten die Verwendung von frisch gefälltem Eisen-(II/III)-oxid-Hydrat unabdingbare Voraussetzung. In Anwesenheit dieses frisch gefällten Eisen(II/III)-oxid-Hydrats erfolgt in der ersten Syntheseroute die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol mit SDS als Emulgator und Kaliumperoxodisulfat als Polymerisationsinitiator. In der von den Autoren favorisierten zweiten Syntheseroute wird Styrol und Methacrylsäure in Anwesenheit des frisch gefällten Eisen(II/III)-oxid-Hydrats, des Emulgators N-Cetyl-N-trimethylammoniumbromid (CTAB) und spezieller oberflächenaktiver Polymerisationsinitiatoren (PEGA 600) in methanolisch/wässrigem Medium polymerisiert. In der dritten Syntheseroute werden Ethanol und Methoxyethanol als Polymerisationsmedium, Hydroxypropylcellulose als Emulgator, Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator und

eine spezielle Eisen-(II/III)-oxid/Styrol-Mischung zur Herstellung von eisenoxidhaltigen Polymerdispersionen verwendet.

In der japanischen Offenlegungsschrift JP 11-209 622 wird ein
5 Verfahren zur Herstellung von Kern/Schale-Partikeln offenbart, welche einen Kern aus einem Siliziumdioxidteilchen und eine Polymerschale aufweisen. Die Herstellung der Kern/Schale-Partikel erfolgt dergestalt, daß die in wässrigem Medium kolloidal vorliegenden Siliziumdioxidteilchen mit einem kationischen Vinylmono-
10 meren oder einen kationischen Radikalinitiator vorbehandelt werden und daran anschließend eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation mit ethylenisch ungesättigten Monomeren erfolgt.

15 Armes et al. (siehe Advanced Materials 1999, 11, Nr. 5, Seiten 408 bis 410) beschreiben die Herstellung von Siliziumdioxid-Kompositpartikeln, welche in einer emulgatorfreien, radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation mit speziellen olefinisch ungesättigten Monomeren in Anwesenheit von disper-
20 gierten Siliziumdioxidteilchen zugänglich sind. Als Voraussetzung zur Ausbildung von siliziumdioxidhaltenden Polymerpartikeln wird eine starke Säure/Base-Wechselwirkung zwischen dem gebildeten Polymeren und den verwendeten sauren Siliziumdioxidteilchen postuliert. Siliziumdioxidhaltende Polymerpartikel wurden mit
25 Poly-4-vinylpyridin und Copolymeren von Styrol bzw. Methylmethacrylat mit 4-Vinylpyridin erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, angesichts des vorstehenden Standes der Technik ein anderes Verfahren zur Herstellung
30 einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln nach der Methode der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile der bekannten Verfahren nicht oder nur im verminderten Umfang aufweist.

35 Demgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufgebauten Kompositpartikeln zur Verfügung gestellt, bei dem wenigstens ein ethylenisch ungesättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radika-
40 lischen Polymerisationsinitiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten, feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß

6

- a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen anorganischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch charakterisiert ist, daß sie bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen,
- b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen
- und
- c) die radikalerzeugende Komponente des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators und/oder die dispergierend wirkende Komponente des wenigstens einen Dispergiermittels wenigstens eine elektrische Ladung aufweisen, deren Vorzeichen entgegengesetzt dem Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität der dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen Feststoffs ist, das diese in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert aufweisen, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht.
- Für das erfindungsgemäße Verfahren sind alle diejenigen feinteiligen anorganischen Feststoffe geeignet, welche stabile wässrige Dispersionen ausbilden, die bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des wenigstens einen Feststoffs, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthalten und deren dispergierten Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen und darüber hinaus bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen.

Als erfindungsgemäß einsetzbare feinteilige anorganische Feststoffe sind Metalle, Metallverbindungen, wie Metalloxide und Metallsalze aber auch Halbmetall- und Nichtmetallverbindungen geeignet. Als feinteilige Metallpulver können Edelmetallkolloide,

wie beispielsweise Palladium, Silber, Ruthenium, Platin, Gold und Rhodium sowie diese enthaltende Legierungen eingesetzt werden. Als feinteilige Metalloxide beispielhaft genannt seien Titan-
dioxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Hombitec®-Marken
5 der Fa. Sachtleben Chemie GmbH), Zirkonium-(IV)-oxid,
Zinn-(II)-oxid, Zinn-(IV)-oxid (beispielsweise kommerziell ver-
fügbar als Nyacol® SN-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Aluminiumoxid
(beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol® AL-Marken der
Fa. Akzo-Nobel), Bariumoxid, Magnesiumoxid, verschiedene Eisen-
10 oxide, wie Eisen-(II)-oxid (Wuestit), Eisen-(III)-oxid (Hämatit)
und Eisen-(II/III)-oxid (Magnetit), Chrom-(III)-oxid, Anti-
mon-(III)-oxid, Wismut-(III)-oxid, Zinkoxid (beispielsweise
kommerziell verfügbar als Sachtotec®-Marken der Fa. Sachtleben
Chemie GmbH), Nickel-(II)-oxid, Nickel-(III)-oxid,
15 Cobalt-(II)-oxid, Cobalt-(III)-oxid, Kupfer-(II)-oxid, Yttrium-
(III)-oxid (beispielsweise kommerziell verfügbar als Nyacol®
YTTRIA-Marken der Fa. Akzo-Nobel), Cer-(IV)-oxid (beispielsweise
kommerziell verfügbar als Nyacol® CEO2-Marken der Fa. Akzo-Nobel)
amorph und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen
20 sowie deren Hydroxyoxide, wie beispielsweise Hydroxyti-
tan-(IV)-oxid, Hydroxyzirkonium-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid
(beispielsweise kommerziell verfügbar als Disperal®-Marken der
Fa. Condea-Chemie GmbH) und Hydroxyeisen-(III)-oxid amorph und/
oder in ihren unterschiedlichen Kristallmodifikationen. Folgende
25 amorphen und/oder in ihren unterschiedlichen Kristallstrukturen
vorliegenden Metallsalze sind im erfindungsgemäßen Verfahren
prinzipiell einsetzbar: Sulfide, wie Eisen-(II)-sulfid, Eisen-
(III)-sulfid, Eisen-(II)-disulfid (Pyrit), Zinn-(II)-sulfid,
Zinn-(IV)-sulfid, Quecksilber-(II)-sulfid, Cadmium-(II)-sulfid,
30 Zinksulfid, Kupfer-(II)-sulfid, Silbersulfid, Nickel-(II)-sulfid,
Cobalt-(II)-sulfid, Cobalt-(III)-sulfid, Mangan-(II)-sulfid,
Chrom-(III)-sulfid, Titan-(II)-sulfid, Titan-(III)-sulfid,
Titan-(IV)-sulfid, Zirkon-(IV)-sulfid, Antimon-(III)-sulfid,
Wismut-(III)-sulfid, Hydroxide, wie Zinn-(II)-hydroxid,
35 Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Barium-
hydroxid, Zinkhydroxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-
hydroxid, Sulfate, wie Calciumsulfat, Strontiumsulfat, Barium-
sulfat, Blei-(IV)-sulfat, Carbonate, wie Lithiumcarbonat,
Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat, Zirkonium-
40 (IV)-carbonat, Eisen-(II)-carbonat, Eisen-(III)-carbonat, Ortho-
phosphate, wie Lithiumorthophosphat, Calciumorthophosphat,
Zinkorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Aluminiumorthophos-
phat, Zinn-(III)-orthophosphat, Eisen-(II)-orthophosphat,
Eisen-(III)-orthophosphat, Metaphosphate, wie Lithiummetaphos-
45 phat, Calciummetaphosphat, Aluminiummetaphosphat, Pyrophosphate,
wie Magnesiumpyrophosphat, Calciumpyrophosphat, Zinkpyrophosphat,
Eisen-(III)-pyrophosphat, Zinn-(II)-pyrophosphat, Ammonium-

- phosphate, wie Magnesiumammoniumphosphat, Zinkammoniumphosphat, Hydroxylapatit $[\text{Ca}_5\{(\text{PO}_4)_3\text{OH}\}]$, Orthosilikate, wie Lithiumorthosilikat, Calcium-/Magnesiumorthosilikat, Aluminiumorthosilikat, Eisenorthosilikate, Magnesiumorthosilikat, Zinkorthosilikat,
- 5 Zirkoniumorthosilikate, Metasilikate, wie Lithiummetasilikat, Calcium-/Magnesiummetasilikat, Calciummetasilikat, Magnesiummetasilikat, Zinkmetasilikat, Schichtsilikate, wie Natriumaluminiumsilikat und Natriummagnesiumsilikat insbesondere in spontan delaminierender Form, wie beispielsweise Optigel® SH (Marke der Süd-
- 10 chemie AG), Saponit® SKS-20 und Hektorit® SKS 21 (Marken der Hoechst AG) sowie Laponite® RD und Laponite® GS (Marken der Laporte Industries Ltd.), Aluminate, wie Lithiumaluminat, Calciumaluminat, Zinkaluminat, Borate, wie Magnesiummetaborat, Magnesiumorthoborat, Oxalate, wie Calciumoxalat, Zirkonium-
- 15 (IV)-oxalat, Magnesiumoxalat, Zinkoxalat, Aluminiumoxalat, Tatrare, wie Calciumtatrare, Acetylacetonate, wie Aluminiumacetylacetonat, Eisen-(III)-acetylacetonat, Salicylate, wie Aluminiumsalicylat, Citrate, wie Calciumcitrat, Eisen-(II)-citrat, Zinkcitrat, Palmitate, wie Aluminiumpalmitat, Calciumpalmitat,
- 20 Magnesiumpalmitat, Stearate, wie Aluminiumstearat, Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Laurate, wie Calciumlaurat, Linoleate, wie Calciumlinoleat, Oleate, wie Calciumoleat, Eisen-(II)-oleat oder Zinkoleat.
- 25 Als wesentliche erfindungsgemäß einsetzbare Halbmetallverbindung sei amorphes und/oder in unterschiedlichen Kristallstrukturen vorliegendes Siliziumdioxid genannt. Erfindungsgemäß geeignetes Siliziumdioxid ist kommerziell verfügbar und kann beispielsweise als Aerosil® (Marke der Fa. Degussa AG), Levasil® (Marke der
- 30 Fa. Bayer AG), Ludox® (Marke der Fa. DuPont), Nyacol® und Bindzil® (Marken der Fa. Akzo-Nobel) und Snowtex® (Marke der Fa. Nissan Chemical Industries, Ltd.) bezogen werden. Erfindungsgemäß geeignete Nichtmetallverbindungen sind beispielsweise kolloidal vorliegender Graphit oder Diamant.
- 35 Als wenigstens ein feinteiliger anorganischer Feststoff lassen sich ferner alle vorgenannten Verbindungen einsetzen, deren Oberflächen mit polymeren Verbindungen oder anorganischen Materialien modifiziert wurden.
- 40 Als feinteilige anorganische Feststoffe sind solche besonders geeignet, deren Löslichkeit in Wasser bei 20°C und 1 bar (absolut) $\leq 1 \text{ g/l}$, bevorzugt $\leq 0,1 \text{ g/l}$ und insbesondere $\leq 0,01 \text{ g/l}$ ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe
- 45 umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid, Cer-(IV)-oxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Magnesiumor-

thophosphat, Calciummetaphosphat, Magnesiummetaphosphat, Calciumpyrophosphat, Magnesiumpyrophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Titandioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid.

5

Vorteilhaft können auch die kommerziell verfügbaren Verbindungen der Aerosil[®]-, Levasil[®]-, Ludox[®]-, Nyacol[®]- und Bindzil[®]-Marken (Siliziumdioxid), Disperal[®]-Marken (Hydroxyaluminiumoxid), Nyacol[®] AL-Marken (Aluminiumoxid), Hombitec[®]-Marken (Titan-
10 dioxid), Nyacol[®] SN-Marken (Zinn-(IV)-oxid), Nyacol[®] YTTRIA-Marken (Yttrium-(III)-oxid), Nyacol[®] CEO2-Marken (Cer-(IV)-oxid) und Sachtotec[®]-Marken (Zinkoxid) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

15 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren feinteiligen anorganischen Feststoffe sind so beschaffen, daß die im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser von ≤ 100 nm aufweisen. Erfolgreich werden solche feinteiligen anorganischen Feststoffe eingesetzt,
20 deren dispergierten Teilchen einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser > 0 nm aber ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm oder ≤ 10 nm und alle Werte dazwischen aufweisen. Die Ermittlung der gewichtsmittleren Teilchendurchmesser kann beispielsweise über die Methode der Ana-
25 lytischen Ultrazentrifuge erfolgen (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution
30 and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175).

Die Zugänglichkeit feinteiliger Feststoffe ist dem Fachmann prinzipiell bekannt und erfolgt beispielsweise durch Fällungsreaktionen oder chemische Reaktionen in der Gasphase (vgl. hierzu
35 E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, Seiten 412 bis 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 23, Seiten 583 bis 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D.F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, Seiten 363 bis 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 und R.J. Hunter in Foundations of Colloid Science,
40 Vol. I, Seiten 10 bis 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

Die Herstellung der stabilen Feststoffdispersion erfolgt durch Eindispergieren des feinteiligen anorganischen Feststoffs in das wässrige Medium. Abhängig vom Herstellweg der Feststoffe gelingt
45 dies entweder direkt, beispielsweise beim gefälltem oder pyroge-

nem Siliziumdioxid, Aluminiumoxid etc. oder durch Zusatz geeigneter Hilfsstoffe, wie beispielsweise Dispergiermittel.

In der Regel werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens
5 Dispergiermittel mitverwendet, die sowohl die feinteiligen anorganischen Feststoffteilchen als auch die Monomerentröpfchen und die gebildeten Kompositpartikel in der wässrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wässrigen Kompositpartikeldispersion gewährleisten. Als Dispergiermittel
10 kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole,
15 Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Cellulose-, Stärke- und Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch
20 N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate sowie deren am Stickstoff protonierten und/oder alkylierten Derivate. Beispiele hierfür sind N-Dimethylaminoethylacrylat, N-Diethylaminoethylacrylat, N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-(3-Dimethylaminopropyl)methacrylamid, tert.-Butylaminoethylmethacrylat, 2-N-Benzoldimethylammoniummethylethylmethacrylsäureesterchlorid, 2-N-Trimethylammoniummethylethylmethacrylsäureesterchlorid, 2-N-Benzoldimethylammoniummethylethylacrylsäureesterchlorid und 1-Hydroxyethylimidazolin-2-onmethacrylat. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420. Erfindungsgemäß besonders geeignet sind anionische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, wie Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure und/oder Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze sowie Alkalimetallsalze von Sulfonsäuren hochmolekularer Verbindungen, wie beispielsweise Polystyrol sowie kationische Schutzkolloide, d.h. Schutzkolloide, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, wie
40 beispielsweise die am Stickstoff protonierten und/oder alkylierten Derivate von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-

carbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate.

5

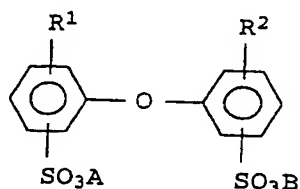
Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicher-
 10 weise unter 1500 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden
 15 kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl,
 20 Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxilierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxilierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50; Alkylrest: C₈ bis C₃₆).

Übliche anionische Emulgatoren, d.h. Emulgatoren, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische
 30 Ladung aufweist, sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxilierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von
 35 Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈).

Als weitere grenzflächenaktive Substanzen, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I

40



(I),

45

12

worin R^1 und R^2 H-Atome oder C_4 - bis C_{24} -Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R^1 und R^2 bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder -H, wobei R^1 und R^2 nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A und B sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natrium, R^1 ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R^2 ein H-Atom oder R^1 ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4,269,749, und im Handel erhältlich.

Geeignete kationenaktive Emulgatoren, d.h. Emulgatoren, deren dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, sind in der Regel einen C_6 - bis C_{18} -Alkyl-, Aralkyl- oder Heterocyclylrest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Darüber hinaus können auch Polyglykoletherderivate in saurem Milieu aufgrund der Bildung einer Oxoniumstruktur wenigstens eine positive elektrische Ladung tragen. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die verschiedenen Paraffinsäuretrimethylammoniummethylester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-trimethylammoniumbromid, N-Octyl-trimethylammoniumbromid, N-Distearyl-dimethyl-ammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

In der Regel werden 0,05 bis 20 Gew.-%, häufig 0,1 bis 5 Gew.-%, oft 0,2 bis 3 Gew.-% an Dispergiermittel, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs und dem zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen Monomeren, verwendet. Dabei kann eine Teil- oder die Gesamtmenge des im Verfahren verwendeten wenigstens einen Dispergiermittels in der wässrigen Feststoffdispersion vorgelegt und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge im Laufe der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuier-

lich oder diskontinuierlich zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen Dispergiermittels, in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls ver-
5 bliebene Restmenge des wenigstens einen Dispergiermittels während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben.

Selbstverständlich eignen sich die vorgenannten Dispergiermittel
10 ganz generell zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt aber auch die Herstellung wässriger Kompositpartikeldispersionen, welche selbstemulgierende Polymerisate, bei denen Monomere, die ionische Gruppen aufweisen, aufgrund einer Abstoßung von Ladungen gleichen Vorzeichens die
15 Stabilisierung bewirken, enthalten. In diesen Fällen braucht in der Regel kein zusätzliches Dispergiermittel eingesetzt werden. Darüber hinaus können auch die anorganischen Feststoffteilchen aufgrund ihrer einheitlichen Ladung stabilisierend auf die wässrige Kompositpartikeldispersion wirken.

20 Erfindungsgemäß sind jedoch nur solche Feststoffe geeignet, deren wässrige Feststoffdispersion bei einer Anfangsfeststoffkonzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion des Feststoff, noch eine Stunde nach ihrer Herstellung mehr als
25 90 Gew.-% des ursprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter Form enthält und deren dispergierten Feststoffteilchen einen gewichtsmittleren Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen. Üblich sind Anfangsfeststoffkonzentrationen ≤ 60 Gew.-%. Vorteilhaft können jedoch auch Anfangsfeststoffkonzentrationen ≤ 55 Gew.-%,
30 ≤ 50 Gew.-%, ≤ 45 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 35 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 25 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-%, ≤ 15 Gew.-%, ≤ 10 Gew.-% sowie ≥ 1 Gew.-%, ≥ 3 Gew.-% oder ≥ 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die wässrige Dispersion des Feststoff und alle Werte dazwischen eingesetzt werden.

35 Erfindungswesentlich ist, daß die dispergierten Feststoffteilchen in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht, eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität zeigen. Unter wässrigem Reaktionsmedium am Beginn der Emulsionspolymerisation wird in dieser
40 Schrift das wässrige Reaktionsmedium verstanden, das unmittelbar vor Zugabe des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators vorliegt. Die pH-Wertbestimmung erfolgt bei 20°C und
45 1 bar (absolut) mit handelsüblichen pH-Meßgeräten. Abhängig vom durchgeführten Verfahren erfolgt die pH-Messung daher an einer wässrigen Dispersion, welche lediglich den wenigstens einen anor-

ganischen Feststoff oder zusätzlich das wenigstens eine Dispergiermittel und/oder zusätzlich die zur Emulsionspolymerisation eingesetzten Monomeren sowie gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthält.

- 5 Die Methode zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität ist dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. R.J. Hunter, Introduction to modern Colloid Science, Kapitel 8.4, Seiten 241 bis 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 sowie K. Oka und K. Furusawa, in
- 10 Electrical Phenomena at Interfaces, Surfactant Science Series, Vol. 76, Kapitel 8, Seiten 151 bis 232, Marcel Dekker, New York, 1998). Die elektrophoretische Mobilität der im wässrigen Reaktionsmedium dispergierten Feststoffteilchen wird mittels eines handelsüblichen Elektrophoresegeräts, beispielsweise dem Ze-
- 15 tasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd., bei 20°C und 1 bar (absolut) bestimmt. Hierzu wird die wässrige Feststoffteilchen-dispersion mit einer pH-neutralen 10 millimolaren (mM) Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit verdünnt, daß die Feststoffteilchen-Konzentration ca. 50 bis 100 mg/l be-
- 20 trägt. Die Einstellung der Meßprobe auf den pH-Wert, den das wässrige Reaktionsmedium am Beginn der Emulsionspolymerisation aufweist, erfolgt mittels der gängigen anorganischen Säuren, wie beispielsweise verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure oder Basen, wie beispielsweise verdünnte Natronlauge oder Kalilauge. Die
- 25 Wanderung der dispergierten Feststoffteilchen im elektrischen Feld wird mittels der sogenannten elektrophoretischen Lichtstreuung detektiert (vgl. z.B. B.R. Ware und W.H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, Seiten 81 bis 85). Dabei wird das Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität durch die Wanderungs-
- 30 richtung der dispergierten Feststoffteilchen definiert, d.h. wandern die dispergierten Feststoffteilchen zur Kathode, ist deren elektrophoretische Mobilität positiv, wandern sie dagegen zur Anode, ist sie negativ.
- 35 Werden oberflächenmodifizierte Feststoffteilchen, wie sie beispielsweise im Stand der Technik beschrieben sind, eingesetzt, so wird die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität mit diesen oberflächenmodifizierten Teilchen durchgeführt. Ist dagegen ein feinteiliger anorganischer Feststoff nur mit Hilfe von
- 40 Dispergiermitteln dispergierbar, so muß die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität mit geeigneten nichtionischen Dispergiermitteln erfolgen, und zwar unabhängig davon, ob im erfindungsgemäßen Verfahren tatsächlich kationische oder anionische Dispergiermittel eingesetzt werden. Dies ist deshalb er-
- 45 forderlich, weil sich die ionischen Dispergiermittel auf den

dispergierten Feststoffteilchen adsorbieren und so deren elektrophoretische Mobilität verändern bzw. umkehren können.

Ein geeigneter Parameter, um die elektrophoretische Mobilität von dispergierten Feststoffteilchen in einem gewissen Umfang zu beeinflussen oder einzustellen, ist der pH-Wert des wässrigen Reaktionsmediums. Durch Protonierung bzw. Deprotonierung der dispergierten Feststoffteilchen wird die elektrophoretische Mobilität im sauren pH-Bereich (pH-Wert < 7) in positiver und im alkalischen Bereich (pH-Wert > 7) in negativer Richtung verändert. Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneter pH-Bereich ist der, innerhalb dessen sich eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation durchführen läßt. Dieser pH-Bereich liegt in der Regel bei pH 1 bis 12, häufig bei pH 1,5 bis 11 und oft bei pH 2 bis 10.

Die Durchführung einer radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seite 659 ff., 1987; D.C. Blackley, in High Polymer Latices, Vol. 1, Seite 35 ff., 1966; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Kapitel 5, Seite 246 ff., 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142; Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York, 1965; DE-A 40 03 422 und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin, 1969]. Sie erfolgt üblicherweise so, daß man das wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Monomere, häufig unter Mitverwendung von Dispergiermitteln, in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Von dieser Verfahrensweise unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren lediglich durch ein zusätzliches Beisein von wenigstens einem feinteiligen anorganischen Feststoff, welcher eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität aufweist und einer sich daraus ergebenden speziellen Dispergiermittel- und/oder Polymerisationsinitiatoren-Kombination.

Als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren u.a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyl Laurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch unge-

16

sättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (20°C, 1 bar (absolut)) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

Im Normalfall werden die vorgenannten Monomeren lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der Polymermatrix erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind

Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisoncyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- C_1 - C_8 -Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Monomeren, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, häufig in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren beträgt der Gewichtsanteil des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, bezogen auf das Gesamtgewicht des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs und dem zur Polymerisation eingesetzten wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren, in der Regel zwischen 10 und 99 Gew.-%, häufig zwischen 25 und 90 Gew.-% und oft zwischen 40 und 80 Gew.-%. Erfindungsgemäß kann eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen Monomeren gemeinsam mit dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff im Reaktionsmedium vorgelegt und die gegebenenfalls verbliebene Restmenge nach Maßgabe des Verbrauchs während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls lediglich eine Teilmenge des wenigstens einen Monomeren in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und dann während der radikalischen Emulsionspolymerisation die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls verbliebene Restmenge nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben.

Als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator kommen für die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation im Beisein des wenigstens eines feinteiligen anorganischen Feststoffes auszulösen. Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiatorsysteme in Betracht. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Per-

- oxodischwefelsäure, beispielsweise die Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Mentyl- oder Cumylhydroperoxid, sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)-dihydrochlorid (AIBA, entspricht dem Verkaufsprodukt V-50 von Wako Chemicals) Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redox-
- 5 Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung finden im wesentlichen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(amidinopropyl)-dihydrochlorid (AIBA, entspricht dem Verkaufsprodukt V-50 von Wako Chemicals) Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redox-
- 10 initiatorsysteme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogen-
- 15 sulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehysulfoxylate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehysulfoxylat, Alkalisalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder
- 20 Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(II)-/Ammoniumsulfat, Eisen-(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyaceton eingesetzt werden. In der Regel beträgt
- 25 die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 3 Gew.-%.

- Als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator, dessen
- 30 radikalerzeugende Komponente wenigstens eine negative elektrische Ladung aufweist, seien beispielhaft Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, beispielsweise die Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder Ammoniumsalze sowie Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium
- 35 genannt.

- Als wenigstens ein radikalischer Polymerisationsinitiator, dessen radikalerzeugende Komponente wenigstens eine positive elektrische Ladung aufweist, sei beispielhaft AIBA genannt.

- 40 Erfindungsgemäß kann eine Teil- oder die Gesamtmenge des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators gemeinsam mit dem wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoff im Reaktionsmedium vorgelegt und die gegebenenfalls verbliebene
- 45 Restmenge nach Maßgabe des Verbrauchs während der radikalischen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder diskontinuierlich zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, gegebenenfalls ledig-

lich eine Teilmenge des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators in der wässrigen Feststoffdispersion vorzulegen und dann während der erfindungsgemäßen radikalischen Emulsionspolymerisation die Gesamtmenge bzw. die gegebenenfalls
5 verbliebene Restmenge nach Maßgabe des Verbrauchs kontinuierlich oder diskontinuierlich zuzugeben.

Als Reaktionstemperatur für die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation im Beisein des wenigstens einen
10 feinteiligen anorganischen Feststoffes kommt der gesamte Bereich von 0 bis 170°C in Betracht. Dabei werden in der Regel Temperaturen von 50 bis 120°C, häufig 60 bis 110°C und oft ≥ 70 bis 100°C angewendet. Die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kann bei einem Druck kleiner, gleich oder größer
15 1 bar (absolut) durchgeführt werden, so daß die Polymerisationstemperatur 100°C übersteigen und bis zu 170°C betragen kann. Vorzugsweise werden leichtflüchtige Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere
20 Werte einnehmen. Werden Emulsionspolymerisationen im Unterdruck durchgeführt, werden Drücke von 950 mbar, häufig von 900 mbar und oft 850 mbar (absolut) eingestellt. Vorteilhaft wird die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation bei 1 bar (absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise
25 unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

Das wässrige Reaktionsmedium kann prinzipiell auch wasserlösliche organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanole, Pentanole, etc. umfassen. Bevorzugt wird
30 das erfindungsgemäße Verfahren jedoch in Abwesenheit solcher Lösungsmittel durchgeführt.

Erfindungswesentlich ist, daß die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen anorganischen Feststoffes unter den oben be-
35 schriebenen Bedingungen eine von Null verschiedene elektrophoretische Mobilität aufweisen, deren Vorzeichen entgegengesetzt der wenigstens einen elektrischen Ladung der radikalerzeugenden Komponente des wenigstens einen radikalischen Polymerisationsinitiators und/oder der dispergierend wirkenden Komponente des
40 wenigstens einen Dispergiermittels ist. Liegt demnach wenigstens ein feinteiliger anorganischer Feststoff vor, dessen dispergierte Feststoffteilchen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen aufweisen, so erfolgt die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation mit wenigstens einem
45 Dispergiermittel, dessen dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine positive Ladung aufweist und/oder mit wenigstens einem radikalischen Polymerisationsinitiator, dessen radikalerzeugende

Komponente eine positive elektrische Ladung trägt. Liegt dagegen im erfindungsgemäßen Verfahren wenigstens ein feinteiliger anorganischer Feststoff vor, dessen dispergierte Feststoffteilchen eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf-
5 weisen, so erfolgt die erfindungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation mit wenigstens einem Dispergiermittel, dessen dispergierend wirkende Komponente wenigstens eine negative Ladung trägt und/oder mit wenigstens einem radikalischen Polymerisationsinitiator, dessen radikalerzeugende Komponente eine
10 negative elektrische Ladung aufweist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeübt werden, daß man eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs, enthaltend entweder
15 eine Teil- oder die Gesamtmenge des benötigten Wassers, des benötigten wenigstens einen Dispergiermittels, des wenigstens einen Polymerisationsinitiators und/oder des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe in einem Reaktionsbehälter
20 vorlegt und den Inhalt des Reaktionsbehälters auf Reaktionstemperatur aufheizt. Bei dieser Temperatur werden unter Rühren die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels, des wenigstens einen Polymerisationsinitiators und/oder des wenigstens einen ethylenisch unge-
25 sättigten Monomeren sowie der gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe kontinuierlich oder diskontinuierlich zugesetzt und anschließend gegebenenfalls noch weiter auf Reaktionstemperatur gehalten.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch so durchgeführt werden, daß man eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen feinteiligen anorganischen Feststoffs, enthaltend entweder eine Teil- oder die Gesamtmenge des benötigten Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels und/oder der gegebenenfalls
35 weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe und gegebenenfalls eine Teilmenge des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren und des wenigstens einen Polymerisationsinitiators in einem Reaktionsbehälter vorlegt und den Inhalt des Reaktionsbehälters auf Reaktionstemperatur aufheizt. Bei dieser Temperatur wird
40 unter Rühren die Gesamt- oder die gegebenenfalls verbliebene Restmenge des wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Monomeren und des wenigstens einen Polymerisationsinitiators sowie die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen des Wassers, des wenigstens einen Dispergiermittels und/oder der gegebenenfalls
45 weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe kontinuierlich oder

diskontinuierlich zugesetzt und anschließend gegebenenfalls weiter auf Reaktionstemperatur gehalten.

- Die erfindungsgemäß zugänglichen Kompositpartikel besitzen in der Regel Teilchendurchmesser von ≤ 5000 nm, häufig ≤ 1000 nm und oft ≤ 400 nm. Die Bestimmung der Teilchendurchmesser erfolgt üblicherweise durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (vgl. z.B. L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989; D.C. Joy, The Basic Principles of EELS in Principles of Analytical Electron Microscopy, herausgegeben von D.C. Joy, A.D. Romig, Jr. und J.I. Goldstein, Plenum Press, New York, 1986; L.C. Sawyer und D.T. Grupp, Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, 1987).
- 15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kompositpartikel können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Häufig werden Kompositpartikel mit himbeerförmigem Aufbau erhalten. Die erfindungsgemäßen Kompositpartikel können ein oder mehrere der feinteiligen Feststoffteilchen enthalten. Die feinteiligen Feststoffteilchen können vollständig von der Polymermatrix umhüllt sein. Es ist aber auch möglich, daß ein Teil der feinteiligen Feststoffteilchen von der Polymermatrix umhüllt ist, während ein anderer Teil auf der Oberfläche der Polymermatrix angeordnet ist. Selbstverständlich ist es auch möglich, daß ein Großteil der feinteiligen Feststoffteilchen auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden ist. Bevorzugt sind ≥ 50 Gew.-% oder ≥ 60 Gew.-%, häufig ≥ 70 Gew.-% oder ≥ 80 Gew.-% und oft ≥ 85 Gew.-% oder ≥ 90 Gew.-% der feinteiligen Feststoffteilchen, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der in den Kompositpartikeln enthaltenen feinteiligen Feststoffteilchen, auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden. Zu beachten ist, daß es in Einzelfällen, abhängig von der Feststoffkonzentration der dispergierten Kompositpartikel, auch zu einer Teilagglomeration der Kompositpartikel kommen kann.
- 35 Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion in der wässrigen Dispersion der Kompositpartikel verbliebenen Monomerenrestmengen durch Dampf- und/oder Inertgasstrippung und/oder durch chemische Desodorierung, wie sie beispielsweise in den Schriften DE-A 4 419 518, EP-A 767 180 oder DE-A 3 834 734 beschrieben sind, entfernt werden, ohne daß sich die Eigenschaften der wässrigen Kompositpartikeldispersion nachteilig verändern.
- 45 Wässrige Dispersionen von Kompositpartikeln, welche nach dem beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, eignen sich als Rohstoffe zur Herstellung von Klebstoffen, wie beispielsweise Haftklebstoffen, Bauklebstoffen oder Industrie-

22

klebstoffen, Bindemitteln, wie beispielsweise für die Papierstreicherei, Dispersionsfarben oder für Druckfarben und Drucklacke zum Bedrucken von Kunststofffolien, zur Herstellung von Vliesstoffen sowie zur Herstellung von Schutzschichten und

5 Wasserdampfsperren, wie beispielsweise bei der Grundierung. Ferner lassen sich die dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kompositpartikeldispersionen auch zur Modifizierung von Zement- und Mörtelformulierungen nutzen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Kompositpartikel lassen sich

10 prinzipiell auch in der medizinischen Diagnostik sowie in anderen medizinischen Anwendungen einsetzen (vgl. z.B. K. Mosbach und L. Andersson, Nature, 1977, 270, Seiten 259 bis 261; P.L. Kronick, Science 1978, 200, Seiten 1074 bis 1076; US-A 4,157,323). Darüber hinaus lassen sich die Kompositpartikel

15 auch als Katalysatoren in verschiedenen wässrigen Dispersionsystemen einsetzen.

Auch sei festgehalten, daß die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Dispersionen von Kompositpartikeln in einfacher Weise

20 zu redispersierbaren Kompositpartikelpulvern trockenbar sind (z.B. Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung). Dies gilt insbesondere dann, wenn die Glasübergangstemperatur der Polymermatrix der erfindungsgemäß zugänglichen Kompositpartikel $\geq 50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\geq 60^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 70^{\circ}\text{C}$, ganz besonders

25 bevorzugt $\geq 80^{\circ}\text{C}$ und insbesondere bevorzugt $\geq 90^{\circ}\text{C}$ bzw. $\geq 100^{\circ}\text{C}$ beträgt. Die Kompositpartikelpulver eignen sich u.a. als Additive für Kunststoffe, Komponenten für Tonerformulierungen oder Zusatzstoffe in elektrophotographischen Anwendungen.

30 Beispiele

Für die folgenden Beispiele wurde als feinteiliger anorganischer Feststoff Siliziumdioxid, Zinn-(IV)-oxid, Yttrium-(III)-oxid und Cer-(IV)-oxid verwendet. Exemplarisch eingesetzt wurden die kom-

35 merziell verfügbaren Siliziumdioxidsole Levasil[®] 200 S (15 nm) der Firma Bayer AG, Nyacol[®] 2040 (20 nm) und Nyacol[®] 830 (10 nm) der Firma Akzo-Nobel sowie Ludox[®] HS30 (12 nm) der Firma Dupont. Ebenfalls eingesetzt wurden Nyacol[®] SN15 [Zinn-(IV)-oxid] (10 bis 15 nm), Nyacol[®] YTTRIA [Yttrium-(III)-oxid] (10 nm) und Nyacol[®]

40 CEO2 {ACT} [Cer-(IV)-oxid] (10 bis 20 nm). Die in runden Klammern angegebenen Werte entsprechen den Durchmessern der jeweiligen anorganischen Feststoffteilchen nach Herstellerangaben.

Beispiel 1

In einem 500 ml Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem mechanischen Rührer sowie einer Dosiervorrichtung, wurden unter Stickstoffatmosphäre bei 20°C und 1 bar (absolut) 90 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 0,08 g CTAB vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) zuerst 20 g Nyacol[®] 2040 (mit einem Siliziumdioxidfeststoffgehalt von 40 Gew.-%) und dann 5 g Styrol zugegeben und anschließend auf eine Reaktionstemperatur von 75°C aufgeheizt. Der pH-Wert dieses wässrigen Reaktionsmediums, gemessen bei 20°C und 1 bar (absolut), betrug 8,6.

Dem gerührten Reaktionsmedium wurden bei Reaktionstemperatur 0,1 g Ammoniumperoxodisulfat, gelöst in 10 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser zugesetzt. Die gerührte Reaktionsmischung wurde noch 3,5 Stunden auf Reaktionstemperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 12,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (vgl. z.B. L. Reimer, Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989; D.C. Joy, The Basic Principles of EELS in Principles of Analytical Electron Microscopy, herausgegeben von D.C. Joy, A.D. Romig, Jr. und J.I. Goldstein, Plenum Press, New York, 1986; L.C. Sawyer und D.T. Grupp, Polymer Microscopy, Chapman and Hall, London, 1987) wiesen himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 100 nm auf. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Vorzeichenbestimmung der elektrophoretischen Mobilität erfolgte bei den feinteiligen anorganischen Feststoffen generell mittels des Zetasizer 3000 der Fa. Malvern Instruments Ltd.. Hierzu verdünnte man die feinteilige anorganische Feststoffdispersion mit pH-neutraler 10 mM Kaliumchlorid-Lösung (Standardkaliumchlorid-Lösung) soweit, daß deren Feststoffteilchenkonzentration zwischen 50 und 100 mg pro Liter lag. Mittels verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge stellte man den pH-Wert ein, den das wässrige Reaktionsmedium unmittelbar vor Zugabe des Polymerisationsinitiators aufwies.

Mittels verdünnter Salzsäure stellte man bei der auf 60 mg/l Siliziumdioxidfeststoffgehalt verdünnten Nyacol[®] 2040-Dispersion einen pH-Wert von 8,6 ein. Die elektrophoretische Mobilität der

24

Siliziumdioxidteilchen in Nyacol® 2040 wies ein negatives Vorzeichen auf.

Der Feststoffgehalt wurde generell bestimmt, indem ca. 1 g der Kompositpartikeldispersion in einem offenen Aluminiumtiegel mit einem Innendurchmesser von ca. 3 cm in einem Trockenschrank 2 Stunden bei 150°C getrocknet wurde. Zur Bestimmung des Feststoffgehalts wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt und der entsprechende Mittelwert gebildet.

10

Beispiel 2

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 1,62 g 1 M Salzsäure auf pH 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 75°C auf. Der pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,2 g CTAB her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Ammoniumperoxodisulfat und 44,55 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 10,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 160 bis 240 nm wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich nur in Spuren nachweisen.

45

25

Die Siliziumdioxidteilchen wiesen bei pH 2,5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

Beispiel 3

5

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß beim wässrigen Reaktionsmedium ein pH-Wert von 5 eingestellt wurde. Die Vorlage stellte man dabei auf folgende Weise her: 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g
10 1 M Salzsäure wurden vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 1,01 g 1 M Salzsäure auf pH 5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 5 eingestellt worden war, auf 100 g auf.

15

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen belegen das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 180 bis
20 240 nm. Freie Siliziumdioxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Bei einem pH-Wert von 5 wiesen die Siliziumdioxidteilchen eine
25 elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

Beispiel 4

Die Arbeitsweise von Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Aus-
30 nahme, daß beim wässrigen Reaktionsmedium ein pH-Wert von 7 eingestellt wurde und man als Polymerisationsinitiator anstelle von 0,45 g Ammoniumperoxodisulfat 0,45 g Natriumperoxodisulfat einsetzte. Außerdem wurde die Reaktionstemperatur von 75 auf 85°C angehoben. Die Reaktionsvorlage wurde auf folgende Weise herge-
35 stellt: 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure wurden vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 0,5 g 1 M Salzsäure auf pH 7 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 7 eingestellt
40 worden war, auf 100 g auf.

Von der erhaltenen Kompositpartikeldispersion wurde einen Feststoffgehalt von 11,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, bestimmt. Mittels transmis-
45 sionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 150 bis

26

190 nm nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Bei einem pH-Wert von 7 wiesen die Siliziumdioxidteilchen eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

Beispiel 5

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 10 20 g Styrol ein Monomergemisch bestehend aus 10 g Styrol und 10 g 2-Ethylhexylacrylat und anstelle von 0,2 g CTAB 0,4 g CTAB sowie als Polymerisationsinitiator anstelle von 0,45 g Ammoniumperoxodisulfat 0,45 g Natriumperoxodisulfat eingesetzt wurden. Die Reaktionstemperatur wurde außerdem von 75 auf 85°C angehoben.

15 Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 300 nm nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Beispiel 6

25

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 20 g Styrol 20 g Methylmethacrylat (MMA) und als Polymerisationsinitiator anstelle von 0,45 g Ammoniumperoxodisulfat 0,45 g Natriumperoxodisulfat eingesetzt wurden. Die Reaktionstemperatur 30 wurde außerdem von 75 auf 85°C angehoben.

Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 80 bis 140 nm ließen sich durch transmissionselektronenmikroskopische Messungen nachweisen. Freie Siliziumdioxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

40 Beispiel 7

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 20 g Styrol ein Monomergemisch bestehend aus 10 g MMA und 10 g n-Butylacrylat eingesetzt wurde.

45

Die so erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,6 Gew.-%; bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Über transmissionselektronenmikroskopische Messungen konnten himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 200 bis 400 nm nachgewiesen werden. Freie Siliziumdioxidteilchen wurden praktisch nicht nachgewiesen.

Beispiel 8

10

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 40 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 40 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 4 g 1 M Salzsäure auf pH 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 75°C auf.

20

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 20 g n-Butylacrylat, 60 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,2 g CTAB her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Ammoniumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 22,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen belegten das Vorliegen himbeerförmiger Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 240 nm. Freie Siliziumdioxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 9

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 15 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rüh-

28

ren (250 Umdrehungen pro Minute) 73,5 g Nyacol® 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 8,24 g 1 M Salzsäure auf pH 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Anschließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 75°C auf.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 34,3 g Styrol, 34,3 g n-Butylacrylat, 31,4 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,4 g CTAB her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 1,58 g Ammoniumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Von der gebildeten Kompositpartikeldispersion wurde einen Feststoffgehalt von 40,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, bestimmt. Mittels transmissionselektronenmikroskopische Messungen konnten himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 270 nm nachgewiesen werden. Freie Siliziumdioxidteilchen waren praktisch nicht nachweisbar.

30

Beispiel 10

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 50 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure in einem 500ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 26,7 g Nyacol® 830 (mit einem Siliziumdioxidfeststoffgehalt von 30 Gew.-%) zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 4,06 g 1 M Salzsäure auf pH 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Anschließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,2 g CTAB her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g

29

Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Durch transmissions-
elektronenmikroskopische Messungen konnten himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 160 nm nachgewiesen werden. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Siliziumdioxidteilchen von Nyacol® 830 wiesen bei einem pH-Wert von 2,5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

Beispiel 11

25

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 50 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 26,7 g Ludox® HS30 (mit einem Siliziumdioxidfeststoffgehalt von 30 Gew.-%) zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 1,88 g 1 M Salzsäure auf pH 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Danach heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 2,5.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 10 g Styrol, 10 g n-Butylacrylat, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,2 g CTAB her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf

2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

- 5 Die so zugängliche Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen belegen das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 260 nm.
- 10 Freie Siliziumdioxidteilchen waren praktisch nicht nachweisbar.

Die Siliziumdioxidteilchen von Ludox[®] HS30 wiesen bei einem pH-Wert von 2,5 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

15

Beispiel 12

- Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 1,5 g 1 M
- 20 Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 20 g Nyacol[®] 2040 zugegeben. Anschließend stellte man die wässrige Phase mit 1,62 g 1 M Salzsäure auf pH 2,5 ein und füllte sie mit Wasser, das mit 1 M Salzsäure auf pH 2,5 eingestellt worden war, auf 100 g auf. Anschließend
- 25 heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf.

- Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 78 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 2 g
- 30 einer 20 Gew.%igen wässrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol[®] AT18 (Marke der BASF AG, C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxilat mit 18 Ethylenoxid-Einheiten) her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g AIBA und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

35

- Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf
- 40 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

- Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoff-
- 45 gehalt von 11,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Durch transmissionselektronenmikroskopische Messungen wurde das Vorliegen von himbeerförmigen

gen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 200 nm belegt. Freie Siliziumdioxidteilchen waren praktisch nicht nachweisbar.

5 Beispiel 13

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 46,7 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie ca. 0,02 g 1 M Natronlauge in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 53,3 g Nyacol® SN15 (mit einem Zinndioxidfeststoffgehalt von 15 Gew.-%) zugegeben. Anschließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 10.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 1,5 g 1 M Salzsäure, 78,5 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,2 CTAB her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g AIBA und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 10,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Durch transmissionselektromikroskopische Messungen konnten himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 50 bis 230 nm nachgewiesen werden. Freie Zinndioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Die Zinndioxidteilchen von Nyacol® SN15 wiesen bei einem pH-Wert von 10 eine elektrophoretische Mobilität mit negativem Vorzeichen auf.

Beispiel 14

Beispiel 13 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,2 g CTAB 0,4 g CTAB und anstelle von 0,45 g AIBA 0,45 g Natriumperoxodisulfat eingesetzt wurden.

32

Die so zugängliche Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen belegen das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 130 nm. Freie Zinndioxidteilchen waren praktisch nicht nachweisbar.

Beispiel 15

- 10 Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 73,3 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 0,01 g 1 M Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 26,7 g Levasil® 200 S (mit einem Siliziumdioxidfeststoffgehalt von 30 Gew.-%) zugegeben. An-
- 15 schließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 3,8.

- Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g
- 20 Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 2,0 g einer 20 gew.-%igen wässrigen Lösung des nichtionischen Emulgators Lutensol® AT18 her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g Natriumperoxodisulfat und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

- 25 Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf
- 30 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

- Die erhaltene Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoff-
- 35 gehalt von 11,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen belegen das Vorliegen von himbeerförmigen Kompositpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 300 bis 600 nm. Freie Siliziumdioxidteilchen waren praktisch nicht nach-
- 40 weisbar.

Bei einem pH-Wert von 3,8 wiesen die Siliziumdioxidteilchen von Levasil® 200 S eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf.

Beispiel 16

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 60 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser sowie 0,01 g 1 M Salzsäure in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 40 g Nyacol® CEO2 {ACT} (mit einem Cerdioxidfeststoffgehalt von 20 Gew.-%) zugegeben. Anschließend heizte man auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 3.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,44 g einer 45 gew.-%igen wässrigen Lösung des anionischen Dowfax® 2A1 her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g AIBA und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Einen Feststoffgehalt von 11,4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, wies die so zugängliche Kompositpartikeldispersion auf. Durch transmissionselektrenmikroskopische Messungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 130 nm nachgewiesen. Freie Cerdioxidteilchen konnten praktisch nicht nachgewiesen werden.

Die Cerdioxidteilchen von Nyacol® CEO2 {ACT} wiesen bei einem pH-Wert von 3,0 eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf.

Beispiel 17

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei 20°C und 1 bar (absolut) 42,9 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt und unter Rühren (250 Umdrehungen pro Minute) 57,1 g Nyacol® YTTRIA (mit einem Yttrium-(III)-oxidfeststoffgehalt von 14 Gew.-%) zugegeben. Anschließend heizte man das Reaktionsgemisch auf eine Reaktionstemperatur von 85°C auf. Der

pH-Wert dieser wässrigen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, betrug 7,2.

Parallel stellte man eine wässrige Emulsion, bestehend aus 20 g Styrol, 80 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser sowie 0,44 g einer 45 gew.-%igen wässrigen Lösung des anionischen Dowfax® 2A1 her (Zulauf 1). Eine Initiatorlösung wurde aus 0,45 g AIBA und 45 g entionisiertem und sauerstofffreiem Wasser hergestellt (Zulauf 2).

10

Bei Reaktionstemperatur wurden dem gerührten Reaktionsmedium 5 g von Zulauf 2 zugegeben. Nach Ablauf von 5 Minuten und zeitgleich beginnend, dosierte man dem gerührten Reaktionsmedium bei Reaktionstemperatur den Zulauf 1 über 2 Stunden und den Rest von Zulauf 2 über 2,5 Stunden zu. Anschließend rührte man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur und kühlte dann auf Raumtemperatur ab.

Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 13,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Durch transmissionselektronenmikroskopische Messungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 60 nm nachgewiesen. Freie Yttrium-(III)-oxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

25

Die Yttrium-(III)-oxidteilchen von Nyacol® YTTRIA wiesen bei einem pH-Wert von 7,2 eine elektrophoretische Mobilität mit positivem Vorzeichen auf.

30

Beispiel 18

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 20 g Styrol ein Monomerengemisch bestehend aus 10 g Styrol und 10 g n-Butylacrylat eingesetzt wurden.

35

Die gebildete Kompositpartikeldispersion wies einen Feststoffgehalt von 11,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Kompositpartikeldispersion, auf. Mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen wurden himbeerförmige Kompositpartikel mit einem Durchmesser von etwa 180 bis 300 nm nachgewiesen. Freie Siliziumdioxidteilchen ließen sich praktisch nicht nachweisen.

Zentrifugieren der Kompositpartikeldispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) führte zur vollständigen Sedimentation der Kompositpartikel. Das überstehende wässrige Reaktionsme-

45

dium war wasserklar. In diesem wasserklaren Reaktionsmedium konnten auch mittels transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen praktisch keine freien Siliziumdioxidteilchen nachgewiesen werden. Eindampfen der wasserklaren Lösung bei 150°C bis zur Gewichtskonstanz ergab einen Trockenrückstand von 0,28 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wasserklaren Lösung. (Falls die Gesamtmenge an Siliziumdioxidteilchen im Serum frei vorläge, wäre ein Trockenrückstand von 3,3 Gew.% zu erwarten. Demnach sind mindestens 92 Gew.% der Siliziumdioxidteilchen in Kompositpartikeln gebunden. Der tatsächliche Anteil der gebundenen Siliziumdioxidteilchen liegt jedoch über diesem Wert, da vernachlässigt wurde, daß im Serum neben den freien Siliziumdioxidteilchen noch Salz aus der Neutralisation der Siliziumdioxidteilchen, Emulgator und Initiatorzerfallsprodukte vorliegen, deren Mengen nicht exakt zu berechnen sind.)

Mittels einer Analytischen Ultrazentrifuge (vgl. hierzu S.E. Harding et al., Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, Seiten 147 bis 175) wurde für die Kompositpartikel eine mittlere Dichte von 1,22 g/cm³ ermittelt. Im Vergleich dazu beträgt die Dichte des reinen Styrol/n-Butylacrylat-Copolymers (Styrol und n-Butylacrylat im Gewichtsverhältnis 1 zu 1) lediglich 1,055 g/cm³ (E. Penzel, Polyacrylates, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, Seite 169).

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 18 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,2 g des kationischen Emulgators CTAB 0,44 g einer 45 gew.-%igen Lösung des anionischen Emulgators Dowfax® 2A1 eingesetzt wurden.

Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mittels transmissionselektronenmikroskopischer Messungen untersucht. Es konnten lediglich reine Polymerpartikel und die dispergierten Siliziumdioxidteilchen gefunden werden. Himbeerförmige Kompositpartikel waren nicht nachweisbar. Durch Zentrifugieren der trüben Dispersion (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) konnte keine Sedimentation der dispergierten Partikel erreicht werden.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 15 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß anstelle von 0,45 g Natriumperoxidsulfat 0,45 g AIBA eingesetzt wurden.

5

Das erhaltene trübe Reaktionsgemisch wurde mittels transmissionselektronenmikroskopische Messungen untersucht. Es konnten lediglich reine Polymerpartikel und die dispergierten Siliziumdioxidteilchen gefunden werden. Himbeerbörmige Kompositpartikel 10 waren nicht nachweisbar.

Vergleichsbeispiel 3

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß an- 15 stelle von 20 g Nyacol® 2040 zusätzlich 20 g entionisiertes und sauerstofffreies Wasser im Reaktionsgefäß vorgelegt wurden. Man erhielt eine stabile, milchig weiße Polymerisatdispersion, welche sich unter den oben genannten Bedingungen (3000 Umdrehungen pro Minute, Dauer 20 Minuten) nicht sedimentieren ließ.

20

Vergleichsbeispiel 4

Unter Rühren wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten 2,0 g Nyacol® 2040 in 24,1 g der stabilen Polymerisatdispersion 25 aus Vergleichsbeispiel 3 eingerührt, wobei eine stabile wässrige Dispersion erhalten wurde.

Vergleich der Filmeigenschaften

30 Exemplarische Filmeigenschaften der aus der wässrigen Kompositpartikeldispersion aus Beispiel 18 (Dispersion A) sowie den Dispersionen aus Vergleichsbeispiel 3 (Dispersion B) und Vergleichsbeispiel 4 (Dispersion C) zugänglichen Polymerfilme wurden verglichen.

35

a) Minimale Filmbildungstemperatur (MFT) und Glasübergangstemperatur (Tg)

40 Die Bestimmung der MFT erfolgte nach ISO 2115 und die Tg-Werte wurden nach DIN 53765 bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 angegeben.

45

Tabelle 1: MFT- und Tg-Werte der Polymerfilme aus den Dispersionen A bis C

Dispersion	MFT in °C	Tg in °C
A	14-15	21
B	16-17	21
C	16-17	23

b) Filmhärte

Die Dispersionen A bis C wurden mit einer 250 µm-Naßschichtdicke auf Glasplatten aufgetragen und 4 Tage bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet. Die Filmhärte wurde nach der Methode von König (DIN 53157) bestimmt. Dabei ist der Film umso härter, je höher die Dämpfungsdauer ist. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte belegen, daß der aus der Kompositpartikeldispersion A gebildete Film die größte Härte zeigt.

Tabelle 2: Härte der Polymerfilme aus den Dispersionen A bis C

Dispersion	König-Härte Dämpfungsdauer in sec
A	77,2
B	34,5
C	59,2

c) Wasseraufnahme

Von den Dispersionen A bis C wurden Polymerfilme (4 Tage Trocknung bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit) mit einem spezifischen Gewicht von 100 mg/cm² hergestellt. 2 cm x 5 cm große Filmstreifen tauchte man bei Raumtemperatur in entionisiertes Wasser. Nach einer definierten Zeit wurden die Filmstreifen aus dem Wasser genommen, mit einem trockenen Baumwolltuch getrocknet und sofort gewogen. Die sogenannte Wasseraufnahme errechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Wasseraufnahme} = \frac{\text{Gewicht}_{\text{naß}} - \text{Gewicht}_0}{\text{Gewicht}_0} \times 100 \%$$

Dabei bedeutet Gewicht₀ das Gewicht des trockenen Films vor dem Eintauchen in das Wasser und Gewicht_{naß} das Gewicht des Films der eine definierte Zeit in das Wasser getaucht war und dann mit einem trockenen Baumwolltuch getrocknet wurde. Die Wasseraufnahme der Polymerfilme aus den Dispersionen A bis C nach definierten Zeiten ist in Tabelle 3 angegeben. Dabei ist klar ersichtlich, daß der aus der Kompositpartikeldispersion A gebildete Film die geringste Wasseraufnahme zeigt.

Tabelle 3: Wasseraufnahme der aus den Dispersionen A bis C gebildeten Polymerfilmen

Dispersion	Wasseraufnahme in Gew.-% nach		
	1 Stunde	24 Stunden	72 Stunden
A	3,6	3,8	5,6
B	3,3	20,0	34,0
C	8,2	10,2	13,5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion von aus
5 Polymerisat und feinteiligem anorganischen Feststoff aufge-
bauten Partikeln, bei dem wenigstens ein ethylenisch unge-
sättigtes Monomer in wässrigem Medium dispers verteilt und
mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisations-
10 initiators im Beisein wenigstens eines dispers verteilten,
feinteiligen anorganischen Feststoffes und wenigstens eines
Dispergiermittels nach der Methode der radikalisch wässrigen
Emulsionspolymerisation polymerisiert wird, dadurch gekenn-
zeichnet, daß
- 15 a) eine stabile wässrige Dispersion des wenigstens einen an-
organischen Feststoffs eingesetzt wird, welche dadurch
charakterisiert ist, daß sie bei einer Anfangsfeststoff-
konzentration von ≥ 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige
20 Dispersion des wenigstens einen Feststoffs, noch eine
Stunde nach ihrer Herstellung mehr als 90 Gew.-% des ur-
sprünglich dispergierten Feststoffes in dispergierter
Form enthält und deren dispergierte Feststoffteilchen
einen gewichtsmittleren Durchmesser ≤ 100 nm aufweisen,
- 25 b) die dispergierten Feststoffteilchen des wenigstens einen
anorganischen Feststoffs in einer wässrigen Standardkali-
umchlorid-Lösung bei einem pH-Wert, der dem pH-Wert des
wässrigen Reaktionsmediums am Beginn der Emulsionspoly-
30 merisation entspricht, eine von Null verschiedene elek-
trophoretische Mobilität zeigen
- und
- 35 c) die radikalerzeugende Komponente des wenigstens einen
radikalischen Polymerisationsinitiators und/oder die dis-
pergierend wirkende Komponente des wenigstens einen
Dispergiermittels wenigstens eine elektrische Ladung auf-
weisen, deren Vorzeichen entgegengesetzt dem Vorzeichen
40 der elektrophoretischen Mobilität der dispergierten Fest-
stoffteilchen des wenigstens einen Feststoffs ist, das
diese in einer wässrigen Standardkaliumchlorid-Lösung bei
einem pH-Wert, der dem pH-Wert des wässrigen Reaktions-
mediums am Beginn der Emulsionspolymerisation entspricht,
45 aufweisen.

40

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine anorganische Feststoff wenigstens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Bor, Titan, Chrom, Eisen, Cobalt, Nickel,
5 Kupfer, Zink, Zinn, Zirkonium, Cer, Yttrium, Aluminium, Silizium, Phosphor, Antimon und Wismut enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine anorganische Feststoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Hydroxyaluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumorthophosphat, Magnesiumorthophosphat, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II/III)-oxid, Zinndioxid, Cerdioxid, Yttrium-(III)-oxid, Titan-
10 dioxid, Hydroxylapatit, Zinkoxid und Zinksulfid.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine anorganische Feststoff in Wasser bei 20°C und 1 bar (absolut) eine Löslichkeit ≤ 1 g/l
15 Wasser aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Dispergiermittel ein anionischer Emulgator ist.
25
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Dispergiermittel ein kationischer Emulgator ist.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Dispergiermittel ein kationischer Emulgator ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Dispergiermittel ein kationisches Schutzkolloid ist.
35
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine radikalische Polymerisationsinitiator ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat und Ammoniumperoxodisulfat.
40
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der wenigstens eine radikalische Polymerisationsinitiator 2,2'-Azobis(amidinopropyl)dihydrochlorid ist.
45

11. Wässrige Dispersion von Kompositpartikeln, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 5 12. Wässrige Dispersion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ≥ 50 Gew.-% der feinteiligen Feststoffteilchen, bezogen auf die Gesamtmenge der in den Kompositpartikeln enthaltenen feinteiligen Feststoffteilchen, auf der Oberfläche der Polymermatrix gebunden sind.
- 10 13. Verwendung einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln gemäß Anspruch 11 oder 12, als Klebstoff, als Bindemittel, zur Herstellung einer Schutzschicht, zur Modifizierung von Zement- und Mörtelformulierungen oder in der medizinischen Diagnostik.
- 15 14. Kompositpartikelpulver, erhältlich durch Trocknung einer wässrigen Dispersion von Kompositpartikeln gemäß Anspruch 11 oder 12.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F292/00 C08F2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C09C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 572 128 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 1 December 1993 (1993-12-01) cited in the application the whole document	1-14
X	EP 0 606 930 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 20 July 1994 (1994-07-20) the whole document	1-14
X	US 4 421 660 A (SOLC NEE HAJNA JITKA) 20 December 1983 (1983-12-20) cited in the application the whole document	1-14
X	US 4 609 608 A (SOLC JITKA) 2 September 1986 (1986-09-02) the whole document	1-14
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2001

Date of mailing of the international search report

01/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08510

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26 August 1986 (1986-08-26) the whole document ---	1-14
X	GB 2 250 020 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 27 May 1992 (1992-05-27) the whole document ---	1-14
X	US 5 431 956 A (ROBB JOHN ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) the whole document ---	1-14
X	US 5 750 618 A (BROSS HERMANN-JOSEF ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0572128 A	01-12-1993	AT 168128 T AU 3848093 A BR 9302082 A CA 2095738 A DE 69319500 D DE 69319500 T DK 572128 T ES 2118191 T FI 932463 A GB 2267286 A, B JP 6049109 A MX 9303185 A NO 931903 A NZ 247717 A US 5431956 A ZA 9303640 A	15-07-1998 02-12-1993 01-03-1994 30-11-1993 13-08-1998 12-11-1998 26-10-1998 16-09-1998 30-11-1993 01-12-1993 22-02-1994 01-11-1993 30-11-1993 22-12-1994 11-07-1995 21-12-1993
EP 0606930 A	20-07-1994	JP 1973293 C JP 2147602 A JP 6099491 B JP 2047326 C JP 2148046 A JP 7069635 B DE 68924579 D DE 68924579 T DE 68928351 D DE 68928351 T EP 0371811 A JP 3220203 A US 5104764 A	27-09-1995 06-06-1990 07-12-1994 25-04-1996 06-06-1990 31-07-1995 23-11-1995 28-03-1996 30-10-1997 09-04-1998 06-06-1990 27-09-1991 14-04-1992
US 4421660 A	20-12-1983	AU 551755 B AU 7817081 A BR 8108203 A CA 1188017 A DE 3172083 D EP 0054832 A JP 1695479 C JP 3057921 B JP 57125203 A US 4609608 A	08-05-1986 24-06-1982 05-10-1982 28-05-1985 03-10-1985 30-06-1982 17-09-1992 03-09-1991 04-08-1982 02-09-1986
US 4609608 A	02-09-1986	US 4421660 A AU 551755 B AU 7817081 A BR 8108203 A CA 1188017 A DE 3172083 D EP 0054832 A JP 1695479 C JP 3057921 B JP 57125203 A	20-12-1983 08-05-1986 24-06-1982 05-10-1982 28-05-1985 03-10-1985 30-06-1982 17-09-1992 03-09-1991 04-08-1982
US 4608401 A	26-08-1986	AU 1861783 A AU 576513 B BR 8304723 A CA 1255031 A EP 0104498 A	08-03-1984 01-09-1988 10-04-1984 30-05-1989 04-04-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4608401 A		US RE34145 E	15-12-1992
		US 4771086 A	13-09-1988
		AU 3207284 A	05-09-1985
		CA 1255032 A	30-05-1989
		EP 0154739 A	18-09-1985
		JP 60203673 A	15-10-1985
GB 2250020 A	27-05-1992	NONE	
US 5431956 A	11-07-1995	AT 168128 T	15-07-1998
		AU 3848093 A	02-12-1993
		BR 9302082 A	01-03-1994
		CA 2095738 A	30-11-1993
		DE 69319500 D	13-08-1998
		DE 69319500 T	12-11-1998
		DK 572128 T	26-10-1998
		EP 0572128 A	01-12-1993
		ES 2118191 T	16-09-1998
		FI 932463 A	30-11-1993
		GB 2267286 A, B	01-12-1993
		JP 6049109 A	22-02-1994
		MX 9303185 A	01-11-1993
		NO 931903 A	30-11-1993
		NZ 247717 A	22-12-1994
		ZA 9303640 A	21-12-1993
US 5750618 A	12-05-1998	CA 2198447 A	29-08-1997
		DE 19649331 A	04-09-1997
		DE 59700321 D	16-09-1999
		EP 0792891 A	03-09-1997
		ES 2137031 T	01-12-1999
		JP 9235306 A	09-09-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F292/00 C08F2/44

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C09C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 572 128 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
X	EP 0 606 930 A (MITA INDUSTRIAL CO LTD) 20. Juli 1994 (1994-07-20) das ganze Dokument	1-14
X	US 4 421 660 A (SOLC NEE HAJNA JITKA) 20. Dezember 1983 (1983-12-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-14
X	US 4 609 608 A (SOLC JITKA) 2. September 1986 (1986-09-02) das ganze Dokument	1-14

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

S Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08510

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 608 401 A (MARTIN ROBERT W) 26. August 1986 (1986-08-26) das ganze Dokument	1-14
X	GB 2 250 020 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 27. Mai 1992 (1992-05-27) das ganze Dokument	1-14
X	US 5 431 956 A (ROBB JOHN ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) das ganze Dokument	1-14
X	US 5 750 618 A (BROSS HERMANN-JOSEF ET AL) 12. Mai 1998 (1998-05-12) das ganze Dokument	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, ... die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0572128 A	01-12-1993	AT 168128 T	15-07-1998
		AU 3848093 A	02-12-1993
		BR 9302082 A	01-03-1994
		CA 2095738 A	30-11-1993
		DE 69319500 D	13-08-1998
		DE 69319500 T	12-11-1998
		DK 572128 T	26-10-1998
		ES 2118191 T	16-09-1998
		FI 932463 A	30-11-1993
		GB 2267286 A, B	01-12-1993
		JP 6049109 A	22-02-1994
		MX 9303185 A	01-11-1993
		NO 931903 A	30-11-1993
		NZ 247717 A	22-12-1994
		US 5431956 A	11-07-1995
		ZA 9303640 A	21-12-1993
EP 0606930 A	20-07-1994	JP 1973293 C	27-09-1995
		JP 2147602 A	06-06-1990
		JP 6099491 B	07-12-1994
		JP 2047326 C	25-04-1996
		JP 2148046 A	06-06-1990
		JP 7069635 B	31-07-1995
		DE 68924579 D	23-11-1995
		DE 68924579 T	28-03-1996
		DE 68928351 D	30-10-1997
		DE 68928351 T	09-04-1998
		EP 0371811 A	06-06-1990
		JP 3220203 A	27-09-1991
		US 5104764 A	14-04-1992
US 4421660 A	20-12-1983	AU 551755 B	08-05-1986
		AU 7817081 A	24-06-1982
		BR 8108203 A	05-10-1982
		CA 1188017 A	28-05-1985
		DE 3172083 D	03-10-1985
		EP 0054832 A	30-06-1982
		JP 1695479 C	17-09-1992
		JP 3057921 B	03-09-1991
		JP 57125203 A	04-08-1982
		US 4609608 A	02-09-1986
US 4609608 A	02-09-1986	US 4421660 A	20-12-1983
		AU 551755 B	08-05-1986
		AU 7817081 A	24-06-1982
		BR 8108203 A	05-10-1982
		CA 1188017 A	28-05-1985
		DE 3172083 D	03-10-1985
		EP 0054832 A	30-06-1982
		JP 1695479 C	17-09-1992
		JP 3057921 B	03-09-1991
		JP 57125203 A	04-08-1982
US 4608401 A	26-08-1986	AU 1861783 A	08-03-1984
		AU 576513 B	01-09-1988
		BR 8304723 A	10-04-1984
		CA 1255031 A	30-05-1989
		EP 0104498 A	04-04-1984

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4608401 A		US RE34145 E	15-12-1992
		US 4771086 A	13-09-1988
		AU 3207284 A	05-09-1985
		CA 1255032 A	30-05-1989
		EP 0154739 A	18-09-1985
		JP 60203673 A	15-10-1985
GB 2250020 A	27-05-1992	KEINE	
US 5431956 A	11-07-1995	AT 168128 T	15-07-1998
		AU 3848093 A	02-12-1993
		BR 9302082 A	01-03-1994
		CA 2095738 A	30-11-1993
		DE 69319500 D	13-08-1998
		DE 69319500 T	12-11-1998
		DK 572128 T	26-10-1998
		EP 0572128 A	01-12-1993
		ES 2118191 T	16-09-1998
		FI 932463 A	30-11-1993
		GB 2267286 A, B	01-12-1993
		JP 6049109 A	22-02-1994
		MX 9303185 A	01-11-1993
		NO 931903 A	30-11-1993
		NZ 247717 A	22-12-1994
		ZA 9303640 A	21-12-1993
US 5750618 A	12-05-1998	CA 2198447 A	29-08-1997
		DE 19649331 A	04-09-1997
		DE 59700321 D	16-09-1999
		EP 0792891 A	03-09-1997
		ES 2137031 T	01-12-1999
		JP 9235306 A	09-09-1997